## (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

## (43) Internationales Veröffentlichungsdatum 13. Mai 2004 (13.05.2004)

**PCT** 

## (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/040040 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: 9/08, 9/18

C25B 15/08.

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE2003/003431

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Oktober 2003 (16.10.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 49 508.4 23. Oktober 2002 (23.10.2002)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DULLE, Karl-Heinz

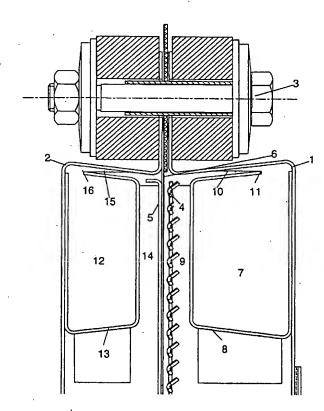
[DE/DE]; Marie-Curie-Strasse 20, 50399 Olfen (DE). WOLTERING, Peter [DE/DE]; Sandweg 18, 48485 Neuenkirchen (DE). FUNCK, Frank [DE/DE]; Sunderplatz 6, 45474 Mülheim (DE). WOLLNY, Martin [DE/DE]; Brückstrasse 19, 58455 Witten (DE). KIEFER, Randolf [DE/DE]; Langendreer Strasse 52a, 44892 Bochum (DE). STEINMETZ, Thomas [DE/DE]; Chemnitzer Strasse 73, 44139 Dortmund (DE). JANOWITZ, Kosmas [DE/DE]; Falterweg 27, 44269 Dortmund (DE). BECKMANN, Roland [DE/DE]; Dorfstrasse 125b, 44534 Lünen (DE). DRESEL, Torsten [DE/DE]; Sonderburgstrasse 2c, 58093 Hagen (DE). HARTZ, Hans-Joachim [DE/DE]; Isinggrund 27, 59427 Unna

(74) Gemeinsamer Vertreter: UHDE GMBH; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

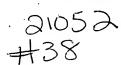
(54) Title: ELECTROLYTIC CELL COMPRISING AN INTERIOR TROUGH

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYSEZELLE MIT INNENRINNE



(57) Abstract: The invention relates to an electrolytic device for producing halogen gases from an aqueous alkali halide solution. Said device comprises several plate-type electrolytic cells, which lie adjacent to one another in a stack and make electrical contact with one another, each cell having a housing composed of two half-shells (1, 2) that consist of an electrically conductive material. The housing comprises devices for supplying the electrolytic current and the electrolytic feed substances and devices for carrying off the electrolytic current and the electrolytic products, in addition to an anodic electrode (4), a cathodic electrode (5) and an electrolytic membrane that is located therebetween. According to the invention, the level of liquid is increased and the volume of the residual gas region minimised in at least one of the two half-shells in a defined manner by built-in (7, 12) components. The latter form a trough, which runs horizontally, parallel to the electrolytic membrane. The invention is characterised in that a gap (9, 14) is situated between the trough and the electrolytic membrane, that a gap (10,15) is formed between the trough and the upper face of the electrolytic chamber, said gap lying at least partially above the electrolytic membrane, that the trough has at least one opening into the gap lying between the trough and the upper face of the electrolytic chamber and that the trough has at least one drain.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]





- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Elektrolyseapparat zur Herstellung von Halogengasen aus wässriger Alkalihalogenidlösung mit mehreren nebeneinander in einem Stapel angeordneten und in elektrischem Kontakt stehenden plattenförmigen Elektrolysezellen, die jeweils ein Gehäuse aus zwei Halbschalen (1), (2) aus elektrisch leitendem Material aufweisen, wobei das Gehäuse Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseeingangsstoffe und Einrichtungen zum Abführen des Elektrolysestroms und der Elektrolyseprodukte sowie eine anodische Elektrolyseingangsstoffe und Einrichtungen zum Abführen des Elektrolysestroms und der Elektrolysemembran aufweisen, wobei durch Einbauten (7), (12) in zumindest eine der beiden Halbschalen der Elektrolysezelle der Flüssigkeitsstand definiert angehoben und das Volumen des verbleibenden Gasbereiches minimiert wird. Hierbei bilden die Einbauten eine Rinne, die zum Einen parallel zur Elektrolysemembran und zum Anderen horizontal angeordnet verläuft, wobei zwischen Rinne und Elektrolysemembran ein Zwischenraum (9), (14) angeordnet ist, zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolyseraums ein Zwischenraum (10), (15) angeordnet ist, der wenigstens teilweise oberhalb der Elektrolysemembran liegt, die Rinne zumindest eine Öffnung zum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolyseraums gelegenen Zwischenraum aufweist, und die Rinne über mindestens einen Ablauf verfügt.

## Elektrolysezelle mit Innenrinne

[0001] Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Herstellung von Halogengasen aus wässriger Alkalihalogenidlösung mit mehreren nebeneinander in einem Stapel angeordneten und in elektrischem Kontakt stehenden plattenförmigen und je eine Membran enthaltenden Elektrolysezellen, die jeweils ein Gehäuse aus zwei Halbschalen aus elektrisch leitendem Material mit außenseitigen Kontaktstreifen an wenigstens einer Gehäuserückwand aufweisen, wobei das Gehäuse Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestroms und der Elektrolyseeingangsstoffe und Einrichtungen zum Abführen des Elektrolysestroms und der Elektrolyseprodukte und eine anodische und eine kathodische Elektrode aufweist, die während des regulären Betriebes Gas entwickeln, sowie Auslässen für produzierte Gase.

[0002] Elektrolysezellen sind bekannt, beispielhaft für den umfangreichen Stand der Technik sei die Schrift DE 196 41 125 A1 genannt. Eine Vorrichtung dieser Art sorgt für eine ausreichende Gastrennung im oberen Rückbereich, was durch eine zu der Elektrolysemembran hin verlaufendes Leitblech erzielt wird, das zudem für eine vollständige Benetzung der Elektrolysemembran während des Elektrolysebetriebes sorgt. Schwierigkeiten, eine derartige Benetzung aufrecht zu erhalten, können sich aber bei Betriebsunterbrechungen ergeben.

[0003] Zum Schutz der üblichen Beschichtungen (im Folgenden als "Coatings" bezeichnet), kann eine Elektrolysezelle im Stillstand, etwa bei Inbetriebnahme, Außerbetriebnahme, Betriebsunterbrechungen oder Störungen, polarisiert werden. Dies ist u.a. der Fall, wenn eine Elektrolysezelle gefüllt und aufgeheizt wird, um in Betrieb genommen zu werden. Auch wenn die Zelle aus dem Elektrolysebetrieb genommen wird, ist die Polarisation bis zum chlorfreien Zustand der anodischen Flüssigkeit und erfolgter Abkühlung aufrecht zu erhalten.

[0004] Liegt nun eine nicht vollständige Flutung der Elektrolysemembran im oberen Bereich der Zelle vor, so wird bei der Einzelelementtechnologie gemäß der Schrift DE 196 41 125 A1 der Flüssigkeitsstand in den Halbschalen durch die Überlaufkante des Standrohrs definiert. Der Polarisationsstrom darf nicht beliebig gewählt werden, sondern muss eine bestimmte Größe überschreiten.

[0005] Je nach Material des Standrohres, etwa Metall oder PTFE, und dessen Anschnittswinkel können im kalten Zustand Gaszonen von über 20 mm Höhe im

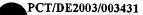
Kopfbereich auftreten. Untersuchungen zeigen, dass de in der Elektrolysezelle eingesetzte Elektrolysemembran nicht gasdicht ist, sondern eine von der Molekülgröße abhängige Diffusionsrate besitzt, die unabhängig von dem angelegten Differenzdruck zwischen Anoden- und Kathodenraum ist. Da Wasserstoffgas kathodisch gebildet wird und, abhängig von der Stromdichte, anodisch Chlorgas bzw. Sauerstoffgas, diffundiert Wasserstoffgas aufgrund seiner deutlich geringeren atomaren Größe in den Anodenraum. Nun muss anodisch so viel Gas bei angeschalteter Polarisation erzeugt werden, dass die Explosionsgrenzen für das Chlor-Wasserstoffgemisch bzw. Sauerstoff-Wasserstoffgemisch gesichert unterschritten bleibt. Diese einzustellende Gaserzeugung an Sauerstoff bzw. Chlor ist linear abhängig zum Polarisationsstrom und von der Elektrolysemembranfläche des Gasraumes. Für einen Elektrolyseapparat, wie er in der Schrift DE 196 41 125 A1 beschrieben ist, ergibt sich mit PTFE-Standrohren und einem Gasraum von 20 mm Höhe bei warmer Temperatur bis 30 mm Höhe bei kalter Temperatur der Elektrolysezelle ein Polarisationsstrom von ca. 28 Ampere.

[0006] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, welche die oben genannten Schwierigkeiten nicht mehr aufweist und daher geringere Polarisationsströme benötigt.

[0007] Die Erfindung löst die Aufgabe dadurch, dass durch Einbauten in eine Elektrolysezelle der Flüssigkeitsstand definiert angehoben und das Volumen des verbleibenden Gasbereiches minimiert wird, so dass der für die Polarisation notwendige Mindeststrom gesenkt werden kann. Dabei kann das Zellenelement komplett, bezogen auf die Membran, geflutet werden, so dass der für die Polarisation notwendige Mindeststrom bei geflutetem Element und somit fehlendem Wasserstoff-Gasraum an der Elektrolysemembran auch stromlos polarisiert werden kann.

[0008] Die erfindungsgemäße Vorrichtung besteht aus Einbauten in den eigentlichen Elektrolyseraum, welche somit auch Funktionen für die Hydraulik und die Dynamik des Flüssigkeits-Gas-Gemisches übernehmen. Diese Einbauten sind dadurch gekennzeichnet, dass

- sie eine Rinne bilden, die zum Einen parallel zur Elektrolysemembran und zum Anderen horizontal angeordnet verläuft,
- zwischen Rinne und Elektrolysemembran ein Zwischenraum angeordnet ist,
- zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolyseraums ein Zwischenraum angeordnet ist, der wenigstens teilweise oberhalb der Elektrolysemembran liegt,



- die Rinne zumindest eine Öffnung zum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolyseraums gelegenen Zwischenraum aufweist, und
- die Rinne über mindestens einen Ablauf verfügt.

Die Rinne kann entweder auf der Anodenseite oder auf der Kathodenseite oder sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite angeordnet werden und dient dem Überlauf von Flüssigkeit wie Gas. Sie kann ferner über die komplette Breite der Zelle, nur über den Bereich des Ein- bzw. Austritts oder beliebige Bereiche dazwischen ausgeführt sein.

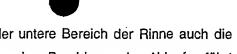
[0009] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ist der Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums als Spalt ausgeführt, vorzugsweise mit einer Spaltweite von 2 bis 3 mm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist dieser Spalt gegenüber der horizontalen Ebene, von der Elektrolysenmembran aus betrachtet, nach außen hin ansteigend angeordnet. Der Spalt kann auch eine variable Spaltweite aufweisen, wobei die Begrenzungsflächen gerade, wellig oder gewölbt ausgeführt werden können.

[0010] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist der Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums mit einer Lochplatte versehen, wobei die Lochplatte parallel zur Elektrolysenmembran oder gegenüber ihr leicht geneigt angeordnet ist, so dass die Löcher als Lochblenden wirken.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist der Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums mit Röhrenbündeln versehen, wobei die Achsen der Röhren in der Ebene des Zwischenraums liegen. Die Röhren müssen dabei nicht notwendigerweise rund sein, sondern können auch aus einem wabenartigen Prägemuster entstehen. Diese Ausführungsform besitzt den Vorteil besonders großer Steifigkeit.

[0012] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind in dem Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums Sicken, Stege, Noppen oder andere Abstandhaltern angebracht, welche der geometrischen Fixierung des Zwischenraums und der sicheren Einstellung definierter Strömungsverhältnisse dienen.

[0013] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung werden die Teile, die die Rinne, Einläufe, Abläufe sowie zugehörige Stützen bilden, wenigstens teilweise mit einem Coating versehen, um sie gegen Korrosion zu schützen.



[0014] Ein Vorteil der Erfindung ist, dass der untere Bereich der Rinne auch die Funktion der Gasvorseparation übernimmt, die zu einer Beruhigung des Ablaufes führt und eventuelle Pulsationen dämpft oder sogar vollständig verhindert.

[0015] Kommt es zu einem Fehler an der Rinne, so ist damit nicht notwendigerweise der Betrieb der Elektrolysezelle gefährdet, da es sich um Einbauten handelt, die nur zellenintern gedichtet sind, was ein weiterer Vorteil der Erfindung ist.

[0016] Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist als Einbau in bestehende Anlagen nachrüstbar, was ein weiterer Vorteil der Erfindung ist.

[0017] Die erfindungsgemäße Vorrichtung besitzt weiterhin den Vorteil, dass sie keine besonderen Ansprüche an die Geometrie von Kathoden- und Anodenrückwand stellt: Kathoden- und Anodenrückwand können gerade, gewölbt oder schräg hochgezogen sein.

[0018] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Beispiels verdeutlicht. Gezeigt wird in <u>Fig. 1</u> ein Schnitt durch den oberen Teil einer Elektrolysezelle mit erfindungsgemäßen Rinnen, welche sowohl auf der Anodenseite als auch auf der Kathodenseite eingerichtet sind.

[0019] Die beiden Halbschalen der Elektrolysezelle werden durch die Anodenrückwand 1 und die Kathodenrückwand 2 gebildet und von der kraftschlüssigen Verbindung 3 zusammengehalten. Mittels hier nicht dargestellten Stütz- oder Halteelementen werden die anodische Elektrode 4, welche jalousienartig ausgebildet ist, und die kathodische Elektrode 5 etwa mittig in der Elektrolysezelle angebracht, zwischen den Elektroden 4 und 5 ist die Elektrolysemembran 6 angeordnet.

[0020] Auf der Anodenseite ist die Rinne 7 dargestellt, die konstruktiv durch ein gebogenes Blech 8 ausgeführt ist. An der jalousieartig ausgebildeten anodischen Elektrode 4 gebildetes Chlorgas tritt zusammen mit Elektrolysenflüssigkeit als Schaum in den Zwischenraum 9 zwischen dem die Rinne 7 begrenzenden Blech 8 und der Elektrode 4. Der Hauptanteil der Schaumblasen wird unterhalb der Rinne 7 gebrochen und tritt vorsepariert über den Zwischenraum 9 und Spalt 10 in die Rinne 7 ein.

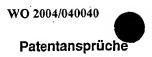
[0021] Im Falle eines Stillstandes läuft soviel Flüssigkeit in die Zelle nach, dass der Flüssigkeitsstand bis zur Höhe der Oberkante 11 des Spalts 10 reicht. Dadurch wird bewirkt, dass die Elektrolysemembran 6 anodenseitig vollständig benetzt ist und weniger Wasserstoff aus der Kathodenseite zur Anodenseite diffundieren kann.

[0022] Auf der Kathodenseite ist die Rinne 12 dargestellt, die konstruktiv durch ein gebogenes Blech 13 ausgeführt ist. An der glatten kathodischen Elektrode 5 gebildetes Wasserstoffgas tritt zusammen mit Elektrolysenflüssigkeit als Schaum in den Zwischenraum 14 zwischen dem die Rinne 12 begrenzenden Blech 13 und der Elektrode 5. Der Hauptanteil der Schaumblasen wird unterhalb der Rinne 12 gebrochen und tritt vorsepariert über den Zwischenraum 14 und Spalt 15 in die Rinne 12 ein.

[0023] Im Falle eines Stillstandes läuft soviel Flüssigkeit in die Zelle nach, dass der Flüssigkeitsstand bis zur Höhe der Oberkante 16 des Spalts 15 reicht. Dadurch wird bewirkt, dass die Elektrolysemembran 6 kathodenseitig vollständig benetzt ist und kein Wasserstoff aus der Kathodenseite zur Anodenseite diffundieren kann.

## WO 2004/040040 [0024] Sezugszeichenliste

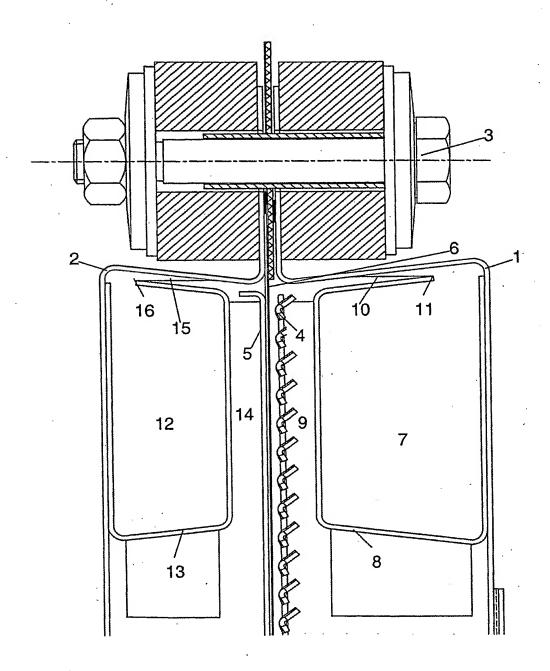
1 Anodenrückwand 2 Kathodenrückwand Verbindung 3 4 Anodische Elektrode 5 Kathodische Elektrode 6 Elektrolysemembran 7 Rinne 8 Blech 9 Zwischenraum 10 Spalt 11 Oberkante 12 Rinne 13 Blech 14 Zwischenraum 15 Spalt 16 Oberkante



- 1. Elektrolyseapparat zur Herstellung von Halogengasen aus wässriger Alkalihalogenidlösung mit mehreren nebeneinander in einem Stapel angeordneten und in elektrischem Kontakt stehenden plattenförmigen Elektrolysezellen, die jeweils ein Gehäuse aus zwei Halbschalen aus elektrisch leitendem Material aufweisen, wobei das Gehäuse Einrichtungen zum Zuführen des Elektrolysestromes und der Elektrolyseeingangsstoffe und Einrichtungen zum Abführen des Elektrolysestroms und der Elektrolyseprodukte sowie eine anodische Elektrode, eine kathodische Elektrode und eine dazwischen angeordnete Elektrolysemembran aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass durch Einbauten in zumindest eine der beiden Halbschalen der Elektrolysezelle der Flüssigkeitsstand definiert angehoben und das Volumen des verbleibenden Gasbereiches minimiert wird.
- Vorrichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einbauten 2. eine Rinne bilden, die zum Einen parallel zur Elektrolysemembran und zum angeordnet verläuft, zwischen Rinne und Anderen horizontal Elektrolysemembran ein Zwischenraum angeordnet ist, zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolyseraums ein Zwischenraum angeordnet ist, der wenigstens teilweise oberhalb der Elektrolysemembran liegt, die Rinne zumindest eine Öffnung zum zwischen Rinne und Oberseite Elektrolyseraums gelegenen Zwischenraum aufweist, und die Rinne über mindestens einen Ablauf verfügt.
- Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums als Spalt ausgeführt ist.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Spaltwelte 2 bis 3 mm beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Spalt gegenüber der horizontalen Ebene, von der Elektrolysenmembran aus betrachtet, nach außen hin ansteigend angeordnet ist.

6. Verhauen nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dach n gekennzeichnet, dass der Spalt eine variable Spaltweite aufweist, wobei die Begrenzungsflächen gerade, wellig oder gewölbt ausgeführt sind.

- 7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums mit einer Lochplatte versehen ist, wobei die Lochplatte parallel zur Elektrolysenmembran oder gegenüber ihr leicht geneigt angeordnet ist,
- 8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums mit Röhrenbündeln versehen ist, wobei die Achsen der Röhren in der Ebene des Zwischenraums liegen.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Zwischenraum zwischen Rinne und Oberseite des Elektrolysenraums Sicken, Stege, Noppen oder andere Abstandhaltern angebracht sind.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Teile, die die Rinne, Einläufe, Abläufe sowie zugehörige Stützen bilden, wenigstens teilweise mit einem Coating versehen sind, um sie gegen Korrosion zu schützen.



## INTERNATIONA\_ JEARCH REPORT

Interni Application No PCT/DE 03/03431

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT IPC 7 C25B15/08

TER 25B9/08

C25B9/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  $IPC\ 7\ C25B$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

ategory °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of th	Relevant to daim No.		
ategory	Chandle of document, with indication, where appropriate, or in			
(	US 6 214 181 B1 (LUCIANO IACOP 10 April 2001 (2001-04-10) column 4, line 40 - line 61 figure 4	1-3,5,6		
<b>X</b>	EP 0 327 794 A (THE DOW CHEMIC 16 August 1989 (1989-08-16) column 4, line 18 - line 53 column 6; line 21 - line 56 column 7, line 38 - line 43 column 10, line 26 -column 11, figures 1,2	1,2		
X	DE 197 40 673 A (KRUPP UHDE GM 18 March 1999 (1999-03-18) column 3, line 8 - line 42 column 5, line 7 - line 18 figures 2-4	IBH)	1	
χ Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are list	ed in annex.	
	ategories of clied documents:			
"A" docum consi "E" earlier filing "L" docum whiled citals "O" docum other	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance document but published on or after the international date nent which may throw doubts on priority claim(s) or his cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or reason to the international filling date but	<ul> <li>"I" later document published after the or priority date and not in conflict we clied to understand the principle or invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or can involve an inventive step when the</li> <li>"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve at document is combined with one or ments, such combination being obtain the art.</li> </ul>	ith the application but theory underlying the eclaimed invention not be considered to document is taken alone to claimed invention inventive step when the more other such docuvious to a person skilled	
later than the priority date claimed		*&" document member of the same patent family		
Date of the	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international	search report	
	4 March 2004	11/03/2004	11/03/2004	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer		
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Groseiller, P		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No PCT/DF 3/03431

	tion) DOCUMENTS CONSIDE TO BE RELEVANT	,	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	US 5 194 132 A (M. HARTMANN) 16 March 1993 (1993-03-16) column 2, line 37 - line 48 figure 1	1	
		·	
•			
		·	
		,	
		Ð	
	*		

## INTERNATION. L SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No DE 03/03431

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6214181 B1	10-04-2001	IT AU BR DE DE EP CN WO ID RU TW ZA	MI971296 A1 MI980915 A1 8212298 A 9810076 A 69803570 D1 69803570 T2 0991794 A1 2002502463 T 1259175 T 9855670 A1 20805 A 2190701 C2 419533 B 9804520 A	03-12-1998 29-10-1999 21-12-1998 19-09-2000 14-03-2002 10-10-2002 12-04-2000 22-01-2002 05-07-2000 10-12-1998 09-03-1999 10-10-2002 21-01-2001 03-12-1998
EP 0327794 A	16~08-1989	US AT BR CA DE DE EP ES JP WO	4839012 A 91307 T 8807400 A 1335979 C 68907415 D1 68907415 T2 0327794 A1 2041840 T3 2504653 T 2740787 B2 8906290 A1	13-06-1989 15-07-1993 27-03-1990 20-06-1995 12-08-1993 21-10-1993 16-08-1989 01-12-1993 27-12-1990 15-04-1998 13-07-1989
DE 19740673 A	18-03-1999	DE AU DE WO EP JP	19740673 A1 9537798 A 59803086 D1 9914402 A1 1015665 A1 2001516811 T	18-03-1999 05-04-1999 21-03-2002 25-03-1999 05-07-2000 02-10-2001
US 5194132 A	16-03-1993	AT DE EP JP RU	121466 T 59201962 D1 0523669 A1 5195275 A 2069708 C1	15-05-1995 24-05-1995 20-01-1993 03-08-1993 27-11-1996

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna ales Aktenzeichen 03/03431

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C25B15/08 C25B9/08 C25B9/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klasslfikatlonssystem und Klasslfikatlonssymbole) IPK 7 C25B

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal. WPI Data

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 214 181 B1 (LUCIANO IACOPETTI) 10. April 2001 (2001-04-10) Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 61 Abbildung 4	1-3,5,6
X	EP 0 327 794 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 16. August 1989 (1989-08-16) Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 53 Spalte 6, Zeile 21 - Zeile 56 Spalte 7, Zeile 38 - Zeile 43 Spalte 10, Zeile 26 -Spalte 11, Zeile 16 Abbildungen 1,2	1,2
Х	DE 197 40 673 A (KRUPP UHDE GMBH) 18. März 1999 (1999-03-18) Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 42 Spalte 5, Zeile 7 - Zeile 18 Abbildungen 2-4	1

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsenspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11/03/2004

4. März 2004

Bevollmächtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016

Groseiller, P

## INTERNATIONALLA RECHERCHENBERICHT

Int. PCT/DE 03/03431

		PCI/DE US	, 00 .01
Fortsetzu	ang) ALS WESE ANGESEHENE UNTERLAGEN		
	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enozn Telle	Betr. Anspruch Nr.
egorie°	Bezeichnung der Verbnermichung, sower en ordernen unter Angere der in Determinen		
	US 5 194 132 A (M. HARTMANN) 16. März 1993 (1993-03-16) Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 48 Abbildung 1		1
1			
	-		
	·		
	·		
			1
	`		
		•	

## INTERNATIONAL : RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internalies Aktenzeichen
PC7 03/03431

Im Recherchenberich angeführtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6214181	B1	10-04-2001	IT IT AU DE DE EP JP CN WO ID RU TW	MI971296 A1 MI980915 A1 8212298 A 9810076 A 69803570 D1 69803570 T2 0991794 A1 2002502463 T 1259175 T 9855670 A1 20805 A 2190701 C2 419533 B 9804520 A	03-12-1998 29-10-1999 21-12-1998 19-09-2000 14-03-2002 10-10-2002 12-04-2000 22-01-2002 05-07-2000 10-12-1998 09-03-1999 10-10-2002 21-01-2001 03-12-1998
EP 0327794	A	16-08-1989	US AT BR CA DE DE DE UP UP	4839012 A 91307 T 8807400 A 1335979 C 68907415 D1 68907415 T2 0327794 A1 2041840 T3 2504653 T 2740787 B2 8906290 A1	13-06-1989 15-07-1993 27-03-1990 20-06-1995 12-08-1993 21-10-1993 16-08-1989 01-12-1993 27-12-1990 15-04-1998 13-07-1989
DE 19740673	Α	18-03-1999	DE AU DE WO EP JP	19740673 A1 9537798 A 59803086 D1 9914402 A1 1015665 A1 2001516811 T	18-03-1999 05-04-1999 21-03-2002 25-03-1999 05-07-2000 02-10-2001
US 5194132	. A	16-03-1993	AT DE EP JP RU	121466 T 59201962 D1 0523669 A1 5195275 A 2069708 C1	15-05-1995 24-05-1995 20-01-1993 03-08-1993 27-11-1996

# THIS PAGE BLANK (USPTO)